

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 51624 A

5(51) C 08 F 4/32

B 01 J 31/12

C 08 F 10/02



ОПИСАНИЕ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
ПО
АВТОРСКО СВИДЕТЕЛСТВО

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 95498

(22) Заявено на 19.11.91

Приоритетни данни

(31)

(32)

(33)

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № на

(45) Отпечатано на 30.07.93

(46) Публикувано в бюлетин № 7
на 15.07.93

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):

Бургаски технологичен университет,
Бургас

(72) Изобретател(и):

Атанас Костадинов Томов
Поморие
Курти Стоянов Куртев
Бургас

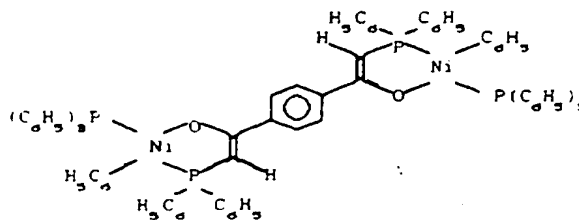
(86) № и дата на РСТ заявка:

(87) № и дата на РСТ публикация:

BEST AVAILABLE COPY

(54) КАТАЛИЗАТОР ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ЕТИЛЕН И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО
МУ

(57) Катализаторът се използва за получаване на линеен полиетилен в среда от полярни или неполярни разтворители, или смеси от тях, при температура от 0 до 120°C, концентрация на катализатора от $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л до 1 мол/л и налягане на етилена от 1 до 150 атмосфери. Катализаторът за полимеризация на етилен е с формула



в която R_1, R_2, R_3, R_6, R_7 и R_8 независимо една от друга означават алкилни групи, съдържащи от 1 до 10 въглеродни атома; арилни групи, съдържащи от 6 до 10 въглеродни атома; арилалкилни

BG 51624 A

групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома; алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома; R_4 и R_5 независимо един от друг означават H, алкилни групи, съдържащи от 1 до 10 въглеродни атома. По метода Ni(O) съединения взаимодействат с бис- α -кетоилиди и третични фосфини в среда от полярни или неполярни разтворители, или смеси от тях, при температура от -20 до 80°C.

7 претенции

(54) КАТАЛИЗАТОР ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ЕТИЛЕН И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

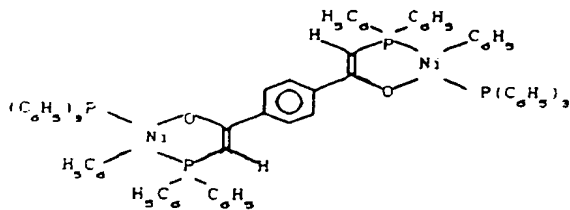
Изобретението се отнася до катализатор за полимеризация на етилен и метод за неговото получаване.

Известно е, че никеловите комплекси, съдържащи хелатно свързани α -кетоилидни лиганди, са активни катализатори за олигомеризация на етилен до линейни α -алкени [1,2]. Модификацията *in situ* на тези органометални съединения ги превръща в двукомпонентни катализатори за полимеризация на етилен до линейен полиетилен [3]. Така например е известно [4] използването на α -кетоилидни никелови комплекси, модифицирани с различни фосфиноакцепторни добавки като катализатори за полимеризация на етилен. Никел-илидни комплекси [5,6], също катализират полимеризацията на етилен до линейен полиетилен. Това са двукомпонентни катализатори и се получават *in situ* по време на каталитичния процес.

Недостатъци на описаните катализатори за полимеризация на етилен са тяхната не особено висока активност и необходимостта от наличието на втори компонент.

Задачата на изобретението е да се създадат катализатор за полимеризация на етилен до линейен полиетилен, работещ без наличието на модифициращи добавки и притежаващ сравнително висока каталитична активност и метод за получаването му.

Задачата се решава с катализатор за полимеризация на етилен със структурна химична формула.



Задачата се решава и с метод на полу-

чаване на катализатор чрез взаимодействието на Ni(O) съединения с бис- α -кетоилидни и тритични фосфини в среда от полярни или неполярни разтворители, или смеси от тях при температура от -20°C до 80°C . Като Ni(O) съединения се използват бис-1,5-циклооктадиен-никел(O), биснорборнадиенникел(O), тетраакис-трифенилфосфинникел(O), тетракистринафтилфосфинникел(O).

Предимствата на катализатора съгласно изобретението са, че е еднокомпонентен и с повишена активност в сравнение с известните никел-илидни катализатори за полимеризация на етилен.

Изобретението се пояснява със следващите примери.

Пример 1. Към 1,71 g (2,5 mmol) 1,4-бис[(1-трифенилфосфоранилидено)ацетил] бензол, при 0°C се добавят 1,37 g (5 mmol) трифенилфосфин, разтворени в 200 cm^3 бензол. Сместа се разбърква 24h при 50°C . След охлаждане до стайна температура към реакционната смес се добавят 50 cm^3 н-хексан и тя се филтрира в инвертна среда през стъклен филтър G-3. Отделената утайка се промива с 30 cm^3 смес (1:1) бензол и хексан и се суши 2 h под вакуум (0,1 torr) при 50°C . Добив: 1,65 g (50% от теор).

Анализ:

Елементарен анализ:

Изчислено: C-74,35% H-4,99%

Определено: C-73,93% H-4,79%

ИЧ-спектър (cm^{-1}): 1560 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1523 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1478 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{аром})}$), 1430 ($\nu_{\text{C}(\text{аром})-\text{P}}$), 1375 ($\nu_{\text{C}=\text{P}}$), 1332 ($\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{P}}$), 1280 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 855 ($\delta_{\text{C}(\text{аром})-\text{H}}$), 740-730 ($\delta_{\text{C}(\text{аром})-\text{H}}$), 690 ($\delta_{\text{C}(\text{аром})-\text{H}}$).

УВ-спектър: $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ и } 340 \text{ nm}$

Пример 2. В метален автоклав, снабден с магнитна бъркалка, се зараждат $8,7 \cdot 10^{-3}$ g катализатор (пример 1) и 20 cm^3 толуол. Реакторът се свързва с устройство за дозиране на етилен и след достигане на работното налягане реакционната смес се нагрява до 70°C . Полимеризацията продължава 30 min. Добив на полиетилсн: 6,8 g (таблица 1).

BEST AVAILABLE COPY

Таблица 1.

Свойства на полиетилен, получен с катализатор 1

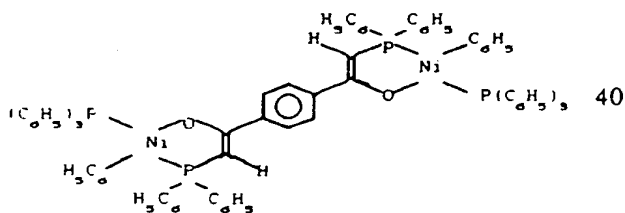
№ на опита	Разтворител	Конц. на кат. $\times 10^4$ mol/l	Pc_2H_4 at	$A_{кат.}$ kg/g Ni	М.м. на ПЕ g/mol	Т.т. на ПЕ $^{\circ}C$	Кристалност на ПЕ %	Бр. CH_3 на 1000 C-атома	Плътност на ПЕ kg/m ³
1	толуол	3,3	20	8,81	281300	125,5	68,8	5,3	948
2	хептан	3,3	7	3,89	220700	124,0	68,0	5,8	945
3*	цикло-хексан	39	3,5	3,2					

Сравнителните данни са взети от US 4 716 205

Пример 3. В метален автоклав, снабден с магнитна бъркалка, се зареждат $8,7 \cdot 10^{-3}$ g катализатор (пример 1) и 20 cm³ н-хептан. Реакторът се свързва с устройство за дозиране на етилен и след достигане на работното налягане реакционната смес се нагрява до 70°C. Полимеризацията продължава 4 h. Добив на полиетилен 3 g (таблица 1).

Авторски претенции

1. Катализатор за полимеризация на етилен със структурна химична формула



2. Метод за получаване на катализатор за полимеризация на етилен съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че Ni(O) съединенията взаимодействат с бис-α-кетонлиди и третични фосфини в среда от полярни и неполярни разтворители, или смеси от тях при температура от -20 до 80°C и реакционно време от 30 min до 72 h.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като Ni(O) съединения се използват бис-1,5-циклооктадиенникел(O), биснорборнадиенникел(O), тетракис-трифенилфосфинникел(O), тетракистринафтилфосфинникел(O).

4. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като полярни разтворители се използват етери, съдържащи от 3 до 20 въглеродни атома, кетони, съдържащи от 3 до 20 въглеродни атома, естери, съдържащи от 2 до 20 въглеродни атома, тетрахидрофуран, диоксан, пиридин.

5. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като неполярни разтворители се използват бензол, алкилароматни въглеводороди, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома.

6. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че катализаторът се изолира от реакционната смес чрез утаяване, филтриране, изпаряване на разтворителя.

7. Метод съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че за утаяване на катализатора се използват алкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома, циклоалкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома.

Литература

1. Keim, W., A. Behr., B. Gruber, B. Hoffman, F.H. Kowaldt, U. Kurschner, B. Limbacher and F. P. Sistg, Organometallics, 5 (1986), 2356. 5
2. Keim. W., J. Mol. Catal. , 52 (1989), 19.
3. Klabunde U. , S. D. Ittel, J. Mol. Catal. , 41 (1987) 123.
4. US 4716205
5. US 4691036
6. US 4620021

Издание на Патентното ведомство на Република България
София - 1113, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: П. Димитров

Редактор: Н. Божинова

Пор. 36953

Тираж: 40 СР

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)